第27卷 第6期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.6
2015年11月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Nov. 2015

WBE联合LP技术研究海水/海泥界面碳钢的腐蚀行为

胡杰珍[1,2] 李晓刚[1] 邓培昌[3] 张际标[4] 王 贵[2] 苏林海[2]

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083;
2. 广东海洋大学工程学院 湛江 524088;
3. 广东海洋大学海洋与气象学院 湛江 524088;
4. 广东海洋大学海洋资源与环境监测中心 湛江 524088

摘要:利用阵列电极技术捕获了在不同浸泡时间下每个微电极与其它99个微电极整体的电偶电流,分析获得了海水/海泥界面附近阴、阳极分布区域的变化规律;利用线性极化和电化学阻抗技术对垂直海水/海泥界面的一行微电极进行测试,获得了距海水/海泥界面不同距离的微电极的腐蚀电流、腐蚀电位,并观察了腐蚀形貌,探讨了其腐蚀机理。结果表明:平行于海水/海泥界面的海泥区域为电偶腐蚀阳极区、对应的海水区域为电偶腐蚀阴极区域;海水/海泥界面区金属的腐蚀是由电位差、溶解氧浓度、海泥阻抗等多因素控制;腐蚀主要区域是近海水/海泥界面的海泥区域及远海水/海泥界面的海水区域。海水中较高浓度的氧促进了腐蚀产物的致密化,而海泥中缺氧环境及微生物抑制了腐蚀产物的致密化。

关键词:海水/海泥界面 腐蚀 阵列电极 电偶腐蚀

中图分类号:TG172 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)06-0551-08

Evaluation of Carbon Steel Corrosion in Vicinity of Interface Sea-water/Sea-mud by Techniques WBE and LP

HU Jiezhen[1,2], LI Xiaogang[1], DENG Peichang[3], ZHANG Jibiao[4], WANG Gui[2], SHU Linhai[2]

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Engineering College, Ocean University of Guangdong, Zhanjiang 524088, China;
3. College of Ocean and Meteorology, Ocean University of Guangdong, Zhanjiang 524088, China;
4. Monitoring Center for Marine Resources and Environment, Ocean University of Guangdong, Zhanjiang 524088, China

Abstract: Serious corrosion problem could be found in the vicinity of the interface sea-water/sea-mud (VISS) for marine structures of steels. The corrosion of carbon steel in an artificial environment as a simulation of the above VISS was studied by means of wire beam electrode (WBE) technique, linear polarization (LP) technique, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and corrosion morphology examination *etc*. For the simulated VISS, the sea-water and sea- mud were taken directly from Zhanjiang bay of the South China sea. The galvanic current between one electrode and another electrode among the rest 99 electrodes was successively measured by WBE technique,

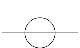
定稿日期:2015-07-21

基金项目:湛江市科技计划项目 (2014C01003) 和中国南方电网有限责任公司超高压输电公司广州局项目资助

作者简介:胡杰珍,女,1978年生,博士

通讯作者:李晓刚,E-mail:lixiaogang99@263.net,研究方向为腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.195



and the change of the cathode area and anode area was acquired from the results of the measurement of galvanic current. The E_{corr} and I_{corr} of the electrodes of carbon steel, which were perpendicular to the interface of sea-water/sea-mud (ISS), were obtained by the linear polarization technique. Then the corrosion morphology of the tested electrodes was observed by stereo microscope. The results show that the portion under ISS of an immersed electrode of carbon steel acts as anode, and that above ISS acts as cathode. The corrosion of carbon steel in the VISS was controlled by the potential difference, the dissolve oxygen concentration and the sea-mud impedance. The areas both of where near by the ISS on the anode portion and where far from the ISS on the cathode portion were the serious corrosion areas. Correspondingly of which the formed corrosion product on the former was fluffy and low adhesive, while that on the later was compact and strongly adhesive.

Key words: sea water/sea mud interface, corrosion, wire beam electrode, galvanic corrosion

1 前言

随着海洋资源的开发与利用,金属材料在海洋中的使用越来越普遍,金属材料在海洋环境中的腐蚀与防护成为人们极其关注的问题之一。金属材料在海洋环境中的腐蚀,根据材料所处的位置不同可以分为海洋大气区、飞溅区、潮差区、全浸区以及海泥区。在海水与海泥界面区,金属存在严重的腐蚀[1,2]。海水与海泥界面区金属的腐蚀 (即泥线腐蚀) 与水线腐蚀是国内外腐蚀科学家关注的难点和热点问题之一[3-5]。

金属在海水/大气界面区的腐蚀已引起金属腐蚀科学领域的科研工作者的重视。侯保荣院士早在1993年就对海水/大气界面区的金属腐蚀机理进行了研究[6]。王佳等[3,7]利用阵列电极技术研究了Q235碳钢在水线区的腐蚀。国外腐蚀科学研究者也先后开展了金属的水线腐蚀研究工作[8-10]。

虽然已发现在海水/海泥界面区金属也存在较为严重的腐蚀,但是有关该区域金属的具体腐蚀行为与机理研究较为欠缺。为深入考察海水/海泥界面区金属的腐蚀行为、初步探讨其腐蚀机理,本文利用阵列电极、线性极化和电化学阻抗 (EIS) 联合技术,研究了Q235碳钢在海水/海泥界面区域的腐蚀。通过分析浸泡过程中电极表面电偶电流分布特征及其变化规律、腐蚀电流、腐蚀电位、电化学阻抗等电化学信息,并结合电极表面腐蚀形貌信息,探讨了海水/海泥界面区域金属腐蚀机理。

2 实验方法

将碳钢钢丝 (ϕ2.0 mm) 截成5种长度的碳钢丝,在碳钢丝一端焊接导线后,插入模具中,用环氧树脂封成10×10矩阵电极。阵列电极分别用600#、800#、1000#的金刚砂纸逐级打磨至水平、光滑,然后再依次用无水乙醇、丙酮洗涤,并用冷风吹干,然后放在干燥器中备用。

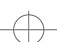
模拟海水/海泥界面环境所用海水、海泥取自湛江湾。在海泥挖取、搬移、使用过程中,保持海泥层结构。首先将海泥置于一10 L的大玻璃桶中,保持海泥的上下层结构,然后把阵列电极1-5行慢慢压入海泥中,再缓慢注入海水至阵列电极以上10 cm。

阵列电极的电偶电流分布是利用美国NI公司提供的PXI8360,PXI4071,PXI2535和PXI4022等几个模块搭建而成的采集系统进行测试。控制软件是利用Labview软件自行编制而成。测量电偶电流时,断开一个微电极,其它99个微电极短接,测量此电极与其它99个微电极之间的电流。所得数据用Origin作图。分别在实验进行到1,3,6,10,15,21和28 d时测试阵列电极的电偶电流分布。

在阵列电极的电偶电流测试完成后,选择阵列电极中垂直海水/海泥界面、处于阵列电极中间的一列 (第5列) 进行线性极化测试。每一微电极测试完成后,立即与其它电极连接。测量中使用三电极体系,微电极是工作电极,2 cm×2 cm铂网电极是辅助电极,参比电极是饱和甘汞电极,测试中扫描电位范围是±15 mV。利用Autolab电化学工作站自带软件NOVA10.1对线性极化曲线分析,获得第5列每一微电极的腐蚀电流 (I_{corr})、腐蚀电位 (E_{corr})。

在完成线性极化测试后,对第6列电极进行电化学阻抗测试。以Autolab电化学工作站为测试仪器,测量中使用三电极体系,单根小的电极是工作电极,2 cm×2 cm铂网电极是辅助电极,参比电极是饱和甘汞电极,测试中电位幅值15 mV、频率范围10^{5}~10^{-2} Hz。

在完成第28 d的电化学测试后,取出阵列电极、用清水缓慢冲掉表面的海泥,用蔡司数码体式显微镜观察第4列电极的腐蚀形貌,然后除掉表面疏松的腐蚀产物,重新记录第4列电极的腐蚀形貌,放大倍数为200倍。



3 结果与讨论

3.1 电偶电位、电偶电流分布规律

图1是阵列电极置于海水/海泥界面后，随时间延长电偶电流分布变化图。由图1可知：在整个实验期内，电偶电流分布具有分层分布特点，海泥区是阳极区域、海水区域是阴极区域。在第一天时，电偶电流分布不均匀，这是因为在移入海泥、植入电极、倒入海水过程中，对海水、海泥搅动过大，破坏了海水、海泥的均匀性；随着时间延长，电偶电流分布均匀性逐渐增加。海泥区域的阳极电流与海水区域的阴极电流差呈现先减小、后增大的变化趋势。相对海泥区域，海水区域溶解氧浓度高、溶解氧传输阻力小，因此处于海水区域的Q235碳钢电位高；海泥区域溶解氧浓度低、溶解氧传输阻力大，海泥区域的Q235碳钢电位低；这种长期稳定的电位差是电偶腐蚀的驱动力。由电偶电流分布特点可知：碳钢在海水、海泥中的电位差决定其发生持续的电偶腐蚀，腐蚀区域位于海水/海泥界面下一定距离的海泥区域。

3.2 处于海水/海泥界面不同位置微电极腐蚀行为的比较

图2为第五列微电极的腐蚀电位变化图。由图2可知：处于海泥中的微电极的腐蚀电位低于处于海水中微电极的腐蚀电位，此分布规律与电偶电流分布规律一致；随着浸泡时间的延长，腐蚀电位先迅速降低、再逐渐升高，浸泡时间达到15 d后，腐蚀电位趋于稳定；海水中微电极的腐蚀电位比海泥中微电极的腐蚀电位高约100 mV。图3为第五列电极的腐蚀电流变化图。由图3可知：在浸泡第一天时，腐蚀电流很大且同一列中上下差别较大，第1，5，6三行的微电极具有很高的腐蚀电流,其值是其他行微电极腐蚀电流的3~5倍，具有较高腐蚀电流的微电极主要位于海水/海泥交界面的上下；在浸泡第3 d至第6 d间，同一列微电极上下腐蚀电流差别较小；从第10~21 d，处于海泥中、近海泥/海水界面的第5行微电极具有较高的腐蚀电流；从第15 d开始，第10行的微电极具有最高的腐蚀电流，第10行的微电极

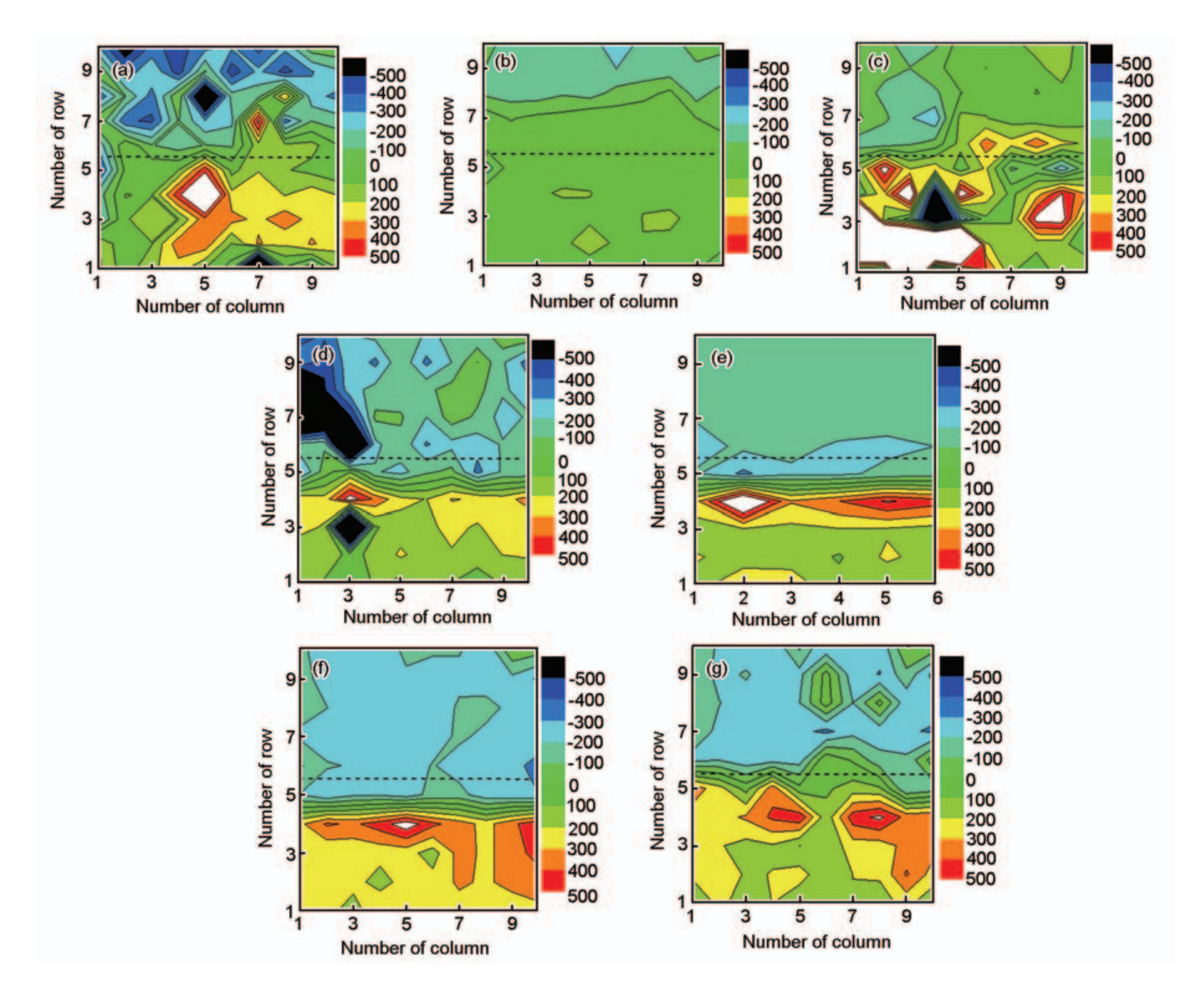
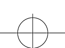


图1 浸泡过程中阵列电极电偶电流变化图

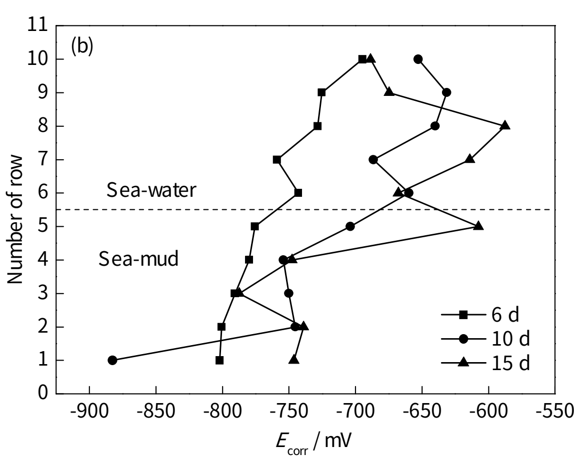
Fig.1 Pictures of WBE galvanic current in immersion period at different immersion time of WBE: (a) 1 d, (b) 3 d, (c) 6 d, (d) 10 d, (e) 15 d, (f) 21 d, (g) 28 d



的腐蚀电流是其它微电极的腐蚀电流3~10倍。比较图2和图3可知：腐蚀电流的分布比腐蚀电位的分布更复杂，如果微电极的腐蚀是由海水与海泥中电位差驱使,则腐蚀电流较高的区域应集中于海泥区，而事实上，从第15 d开始，处于海水中的第10行微电极具有很高的腐蚀电流，由此说明海水/海泥界面金属的腐蚀是由电位差、溶解氧浓度、海泥阻抗等多因素控制；腐蚀主要区域是近海水/海泥界面的海泥区域及远海水/海泥界面的海水区域。

3.3 第6列微电极的电化学阻抗

在每次线性极化测完后，选取阵列电极中处于中间位置的第6列微电极，以饱和甘汞电极为参比电极、铂网电极为对电极与被测电极构成三电极体系，进行电化学阻抗测试。图4为第6列微电极的电化学阻抗Nyquist图，图5为第6列微电极的电化学阻抗Bode图。由图可知：在浸泡第1 d时，处于海水



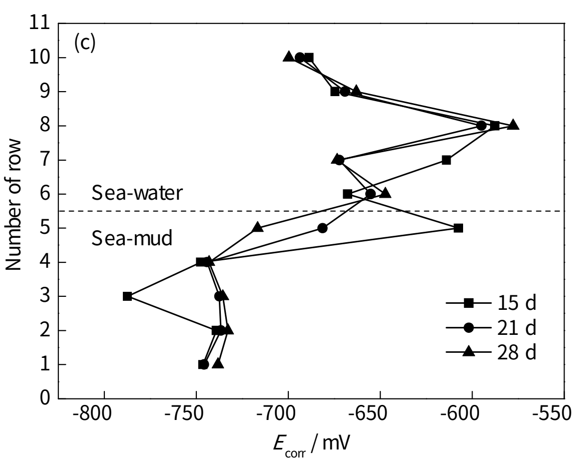
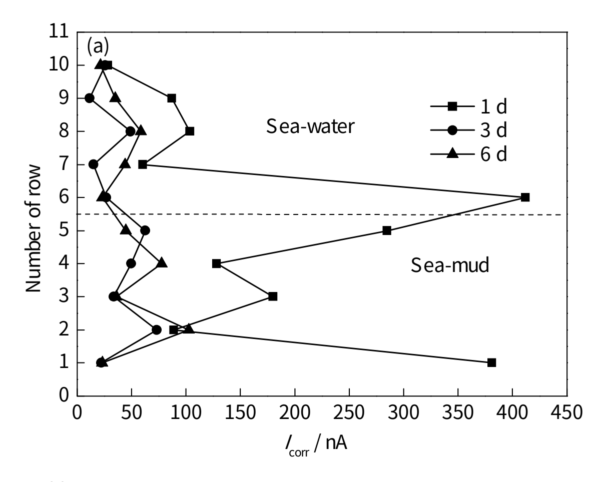
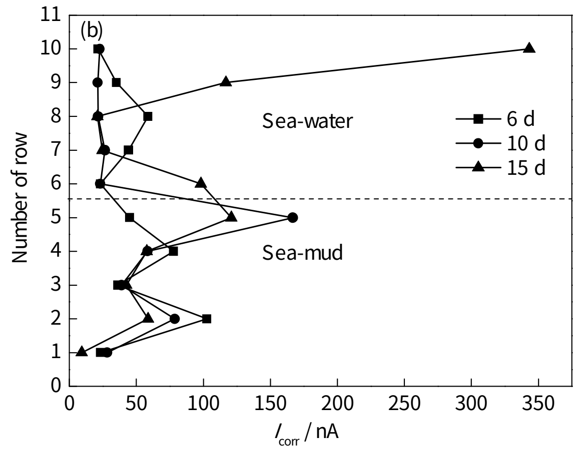


图2 第5列WBE腐蚀电位分布图

Fig.2 Graphs of the fifth column WBE E_{corr} at different immersion time of WBE: (a) 1, 3 and 6 d; (b) 6, 10 and 15 d; (c) 15, 21 and 28 d





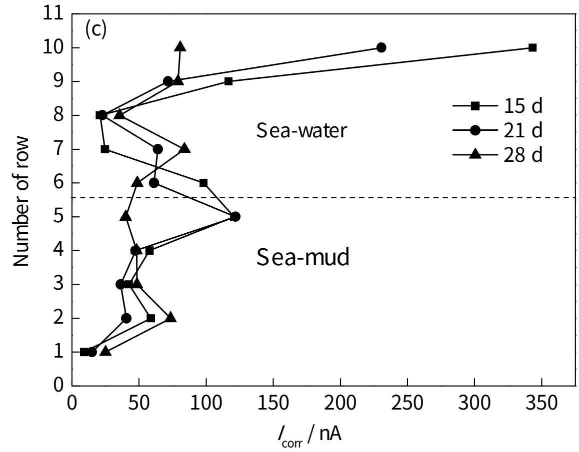
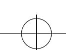


图3 第5列WBE的腐蚀电流分布图

Fig.3 Graphs of the fifth column WBE I_{corr} at different immersion time of WBE: (a) 1, 3 and 6 d; (b) 6, 10 and 15 d; (c) 15, 21 and 28 d



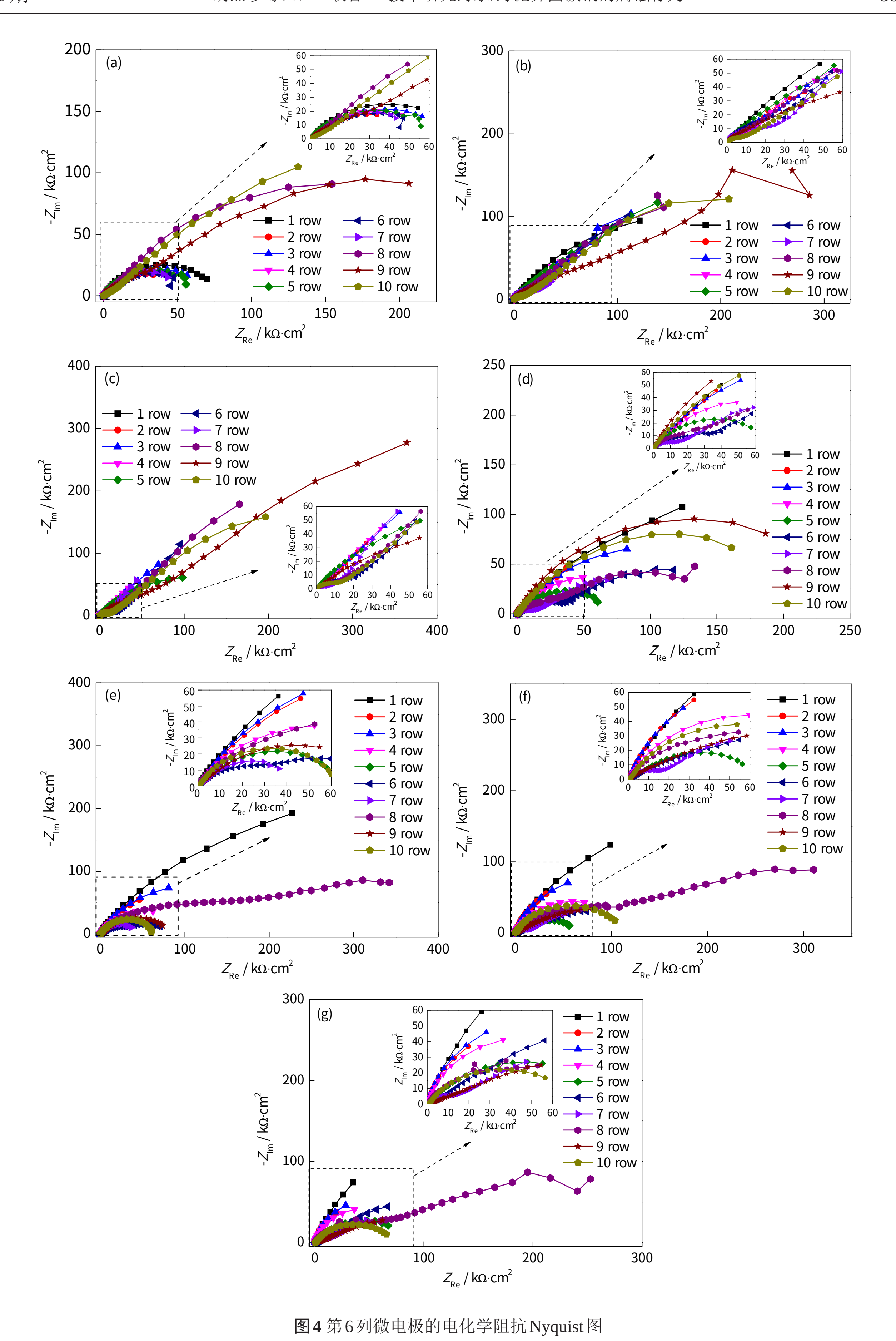


图4 第6列微电极的电化学阻抗Nyquist图

Fig.4 Impedance Nyquist diagrams of the sixth column WBE at different immersion time of WBE: (a) 1 d, (b) 3 d, (c) 6 d, (d) 10 d, (e) 15 d, (f) 21 d, (g) 28 d

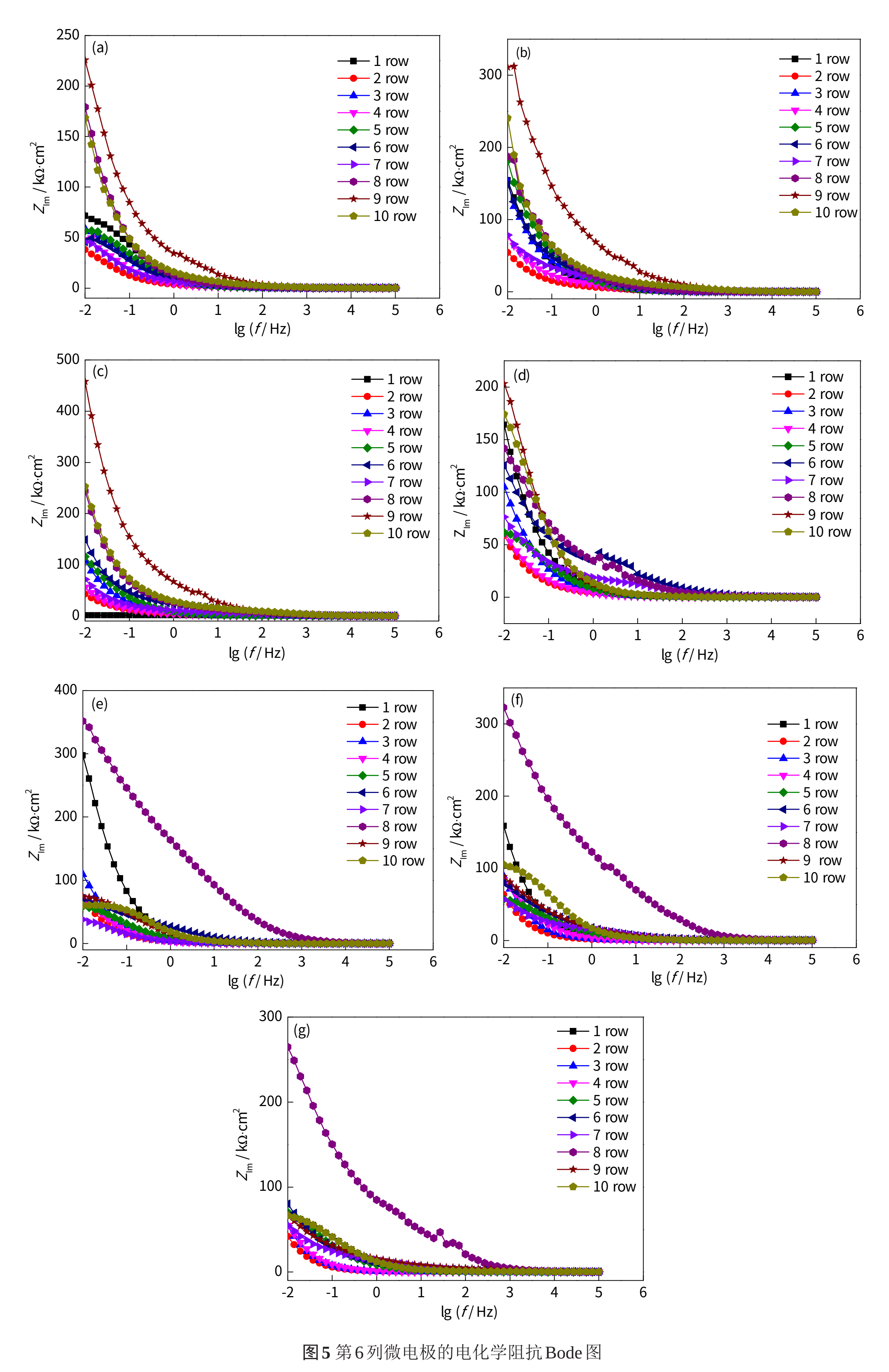


图5 第6列微电极的电化学阻抗Bode图

Fig.5 Impedance bode diagrams of the sixth column WBE at different immersion time of WBE: (a) 1 d, (b) 3 d, (c) 6 d, (d) 10 d, (e) 15 d, (f) 21 d, (g) 28 d

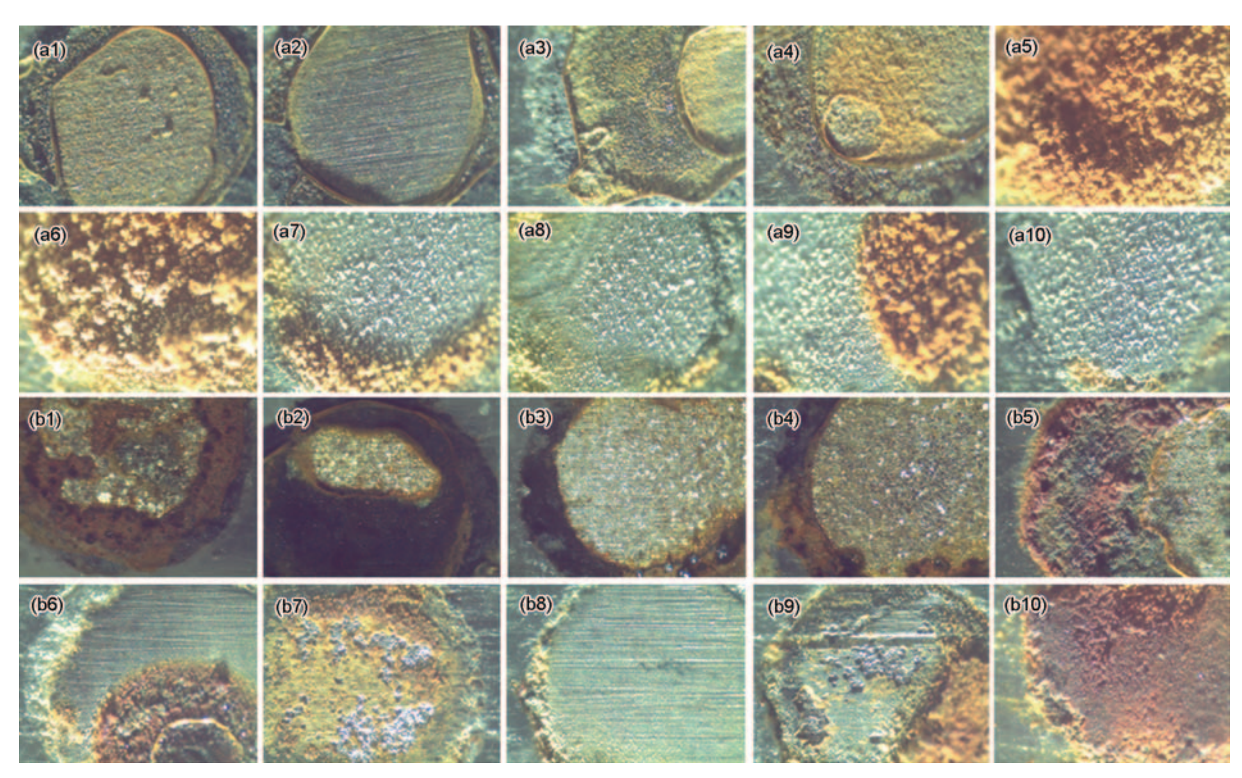


图6 第4列WBE电极腐蚀宏观形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of the fourth column WBE: (a) before derusting, (b) after derusting (the 1, 2···9 and 10 are the line numbers of WBE)

中最上端的第8至10行的微电极的阻抗较大，其它微电极的阻抗较小，线的形状相似；在浸泡第3至第6 d时，除第9行的微电极外，其它微电极的阻抗值相近，线的形状相似；在浸泡第10 d时，第6、7、8行的微电极的阻抗谱中有明显的扩散阻抗，此扩散阻抗应归属于海水中近海泥/海水界面附近的氧的扩散；在浸泡第15 d后，第8行的微电极在中低频区具有很高的阻抗值；处于海泥区域的微电极的阻抗谱的形状变化较小,阻抗值略有下降。由此说明，海泥中环境因子在实验进程中变化较小，而处于海泥中的微电极在电偶腐蚀中又是阳极,因此微电极表面处于活化状态；海水中溶解氧在金属腐蚀过程中有明显的消耗，因此在实验后期，处于海泥/海水界面处微电极的阻抗出现了氧的扩散阻抗；处于海水中的微电极，随着腐蚀的进行有大量的腐蚀产物产生,且腐蚀产物致密性逐渐增加，导致阻抗增加。

3.4 第4列微电极的腐蚀形貌

图6为第4列微电极的腐蚀形貌。从除锈前的形貌观察可以发现：处于海泥中的第1至4行微电极腐蚀产物较少,且有明显的微生物参与腐蚀的现象；处于海水/海泥界面上下的第5、第6行微电极具有很多蓬松的腐蚀产物；处于海水中的第7至10行微电极表面有较多的致密腐蚀产物。从除锈后的形貌观察可以发现：第1至4行微电极表面没有形成致密的腐蚀产物层,电极表面处于活化状态；第5、6行WBE表面的局部区域形成了密实的腐蚀产物层；第7~10行WBE表面形成了较大范围的致密腐蚀产物层。海水中较高浓度的氧促进了腐蚀产物的致密化,而海泥中缺氧环境及微生物抑制了腐蚀产物的致密化。

4 结论

(1) 处于海水中的碳钢与处于海泥中的碳钢之间发生电偶腐蚀，海泥区域为电偶腐蚀阳极区域、海水区域为电偶腐蚀的阴极区域。

(2) 海水/海泥界面金属的腐蚀是由电位差、溶解氧浓度、海泥阻抗等多因素控制；强腐蚀主要区域是近海水/海泥界面的海泥区域及远海水/海泥界面的海水区域。强腐蚀区域碳钢的腐蚀速率是弱腐蚀区域的3~10倍。

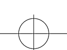
(3) 海水中较高浓度的氧促进了碳钢表面腐蚀产物的致密化，而海泥中缺氧环境及微生物抑制了腐蚀产物的致密化。

参考文献

[1] 大场健二. 新日铁的熔接构造用耐海水性钢腐蚀 [J]. 制铁研究, 1975, 284(11): 413

[2] 侯保荣, 郭公玉, 马士德等. 海洋环境中海-气与海-泥交换界面区腐蚀与防护研究 [J]. 海洋科学, 1993, 2: 31

[3] 陈亚林, 张伟, 王伟等. WBE技术研究水线区Q235碳钢腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 451



[4] Robert E M, Robert J J, Kayley M U. Localized corrosion of steel sheet piling [J]. Corros. Sci., 2014, 79: 139

[5] Gubner R J. Biofilms and accelerated low-water corrosion in carbon steel piling in tidal waters [D]. Portsmouth: University of Portsmouth, 1998

[6] 侯保荣. 钢材在海水-海气交换界面区的腐蚀行为 [J]. 海洋与湖沼, 1995, 26(5): 514

[7] Liu Z J, Wang W, Wang J, et al. Study of corrosion behavior of carbon steel under seawater film using the wire beam electrode method [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 523

[8] Tan Y J, Bailey S, Kinsella B. Mapping non-uniform corrosion using the wire beam electrode method. III: Water-line corrosion [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1931

[9] Iwona B B, Sheelagh A C. Accelerated low water corrosion of carbon steel in the presence of a biofilm harbouring sulphate-reducing and sulphur-oxidising bacteria recovered from a marine sediment [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54: 14

[10] Robert E M, Robert J. Corrosion of long vertical steel strips in the marine tidal zone and implications for ALWC [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 26

